

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月24日現在

機関番号：34310

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656497

研究課題名（和文）

生物型移動現象の実現とその基礎工学的研究

研究課題名（英文）

Study of engineering science and design of bio-inspired transport phenomena

研究代表者

塩井 章久 (SHIOI AKIHISA)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：00154162

研究成果の概要（和文）：

化学反応による能動輸送などの生物型移動現象過程が人工系で実現可能であることを示し、高い非平衡性を利用した生物的な移動現象過程の工学的応用に道を開くことを目的としている。塩化ジドデシルジメチルアンモニウム(DDAB)とオレイン酸を混合させたベシクルが、ヨウ化物イオンの存在下で、サイズ減少をともなわずに並進運動することを見出した。また、オレイン酸系ベシクル単独では、pH 勾配下で持続的な振動的変形を生じることを示した。また、過酸化水素水中での白金粒子凝集体の運動の特徴を検討し、凝集体形状と運動特性の間にある定量的関係を見出すことに成功した。さらに環境のイオンに応答した運動を示す界面のデザインについて、界面流動が生み出す力学的仕事がさらなる不安定性発生エネルギーになっていることを示すことができた。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this study is to show a possibility of an active transport process that is inspired from biological systems. Regarding the vesicle motion, translation of vesicles composed of didodecyldimethylammoniumchloride (DDAB) and sodium oleate was realized. Moreover, we showed that a rhythmic shape change under a pH gradient occurs for a vesicle composed of sodium oleate without DDAB. Moreover, the motion of aggregates of Pt-particles in H₂O₂-containing aqueous solution was studied. We found a quantitative relationship between the dynamical mode of aggregate motion and a geometrical characteristic of an aggregate. Finally, for an ion-selective instability of oil/water interface, we found that the instability is triggered by local compression in the interface, that occurs by interfacial flow itself.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3, 100, 000	930, 000	4, 030, 000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：平衡・輸送物性

1. 研究開始当初の背景

近年、平衡から遠く離れた状態で形成される物質やそのシステムの自己組織化が盛んに研究されており、化学反応のエネルギーで持続的に推進する液滴、微粒子、界面活性剤分子集合体、高分子などが報告されている。これら化学反応のエネルギーを用いた自律

運動系は、生物系に見られる能動輸送系と共通した機構を含んでいるとみなすことができる。生物においては、ある場所で生成された物質を、その物質を必要とする場所まで能動輸送している例が多く見られる。これにより、微量物質が輸送過程で他の物質と混合、反応することなく目的場所まで輸送される。

また、生物工学では単細胞組織をリアクタとして利用することがあるが、生きた細胞は反応物質を受動的に待っているのではなく、その物質の方向へ自ら移動して反応していることも多い。受動的に物質を待つ場合に比べて、自律運動によって反応の効率は高くなる。

既存の化学プロセスや近年急激に進展している高機能材料設計においては、受動的な移動現象を利用した設計法や材料の利用方法が前提となっている。申請者は、15年前まで、このような従来型の化学システムに関する研究を行い、その後、自律運動するコロイド系の研究を行ってきた。この過程で、自律運動系を「移動現象」と見なせば、それらの知見を基に考案された化学システムの機能は、高いレベルで生物模倣型となり、そのようなシステムのプロトタイプをいくつか提案することが、次世代の工学研究に新たな可能性を与えると考えに至った。

2. 研究の目的

化学工学では、平衡論に加えて伝熱、拡散、流体運動など移動現象論を基盤として、効率的な反応、分離などを行う化学システムを設計する。一方、機能的な化学システムの例である生物では、重要な物質移動には必ずしも拡散過程を用いず、微量物質を小胞内に保持し小胞そのものが化学反応のエネルギーで最適な方向に推進する、といった高い非平衡性が生み出す自律運動を利用している。このようなプロセスでは、輸送される物質が希釈されることなく、また目的場所まで他の物質と反応することなく、効率よく移動する。本研究では、このような生物型の移動現象過程が人工系で実現可能であることを示し、高い非平衡性を利用した移動現象過程の工学的応用に道を開くことを目的としている。

3. 研究の方法

申請者の過去の研究成果をベースとし、①化学反応や pH 勾配によって自己運動するベシクル、②過酸化水素水中で運動する白金粒子の系を対象とする。これを基礎に次の系の研究を進める。

I. ベシクルに持続的な指向性運動、ならびに持続的な振動型運動を発生させる。このような運動が発生するモデル系を見出し、さらにその発生機構を解明することを目的とする。

II. 過酸化水素水中での白金粒子の運動に、並進、自転、公転などの指向性を与える方法を見出す。機構が単純であるほど応用範囲は広いため、粒子への複雑な化学的修飾を行わない方法を見出し、運動制御の物理的な機構を解明する。

4. 研究成果

I. ベシクルの持続的運動

本研究では、pH 勾配による振動的構造変化の実現、ならびに化学反応による並進運動の

実現に取り組んだが、申請当初計画にもっとも即している化学反応による並進運動についての成果を報告する。

膜物質として、モル比で塩化ジドデシルジメチルアンモニウム (DDAB) : オレイン酸ナトリウム (ONa) = 2:1.5 としてベシクルを作成し、KI 水溶液を拡散させたとき、溶液中に 0.1 mM の CaCl_2 あるいは MgCl_2 を含むときに、持続的なベシクルの並進運動が観測された。ベシクルは並進運動中の DDAB と KI の反応により縮小する場合もあるが、そのときでも周囲の小さなベシクルを吸収して、サイズを回復していた。再現性は非常に良好である。

図 I-1 に、運動時間とベシクルの平均直径との関係を示している。図には DDAB だけからなる系および、再現性は悪いが CaCl_2 を含まない状態で偶発的に並進運動をしたときの結果も示している。オレイン酸を含んだベシクルの運動は持続的であり、 CaCl_2 はベシクル運動に本質的な影響は与えていないが、実験の再現性を著しく向上させていることがわかる。

運動中のベシクルでは、図 I-2 に示すような複雑な内部構造の変化が観測された。また、形成されたベシクルには単純なラメラ構造の膜で覆われただけのものと、複雑な内部構造をもつものの両方が見られたが、今回示した並進運動を示すものは、複雑な内部構造を有するものであり、その内部構造は運動中に激しく変化していた。詳細は不明であるが、この内部構造変化が推進力を生み出しているものと考えられる。

内部構造の変動で推進力を生み出す分子

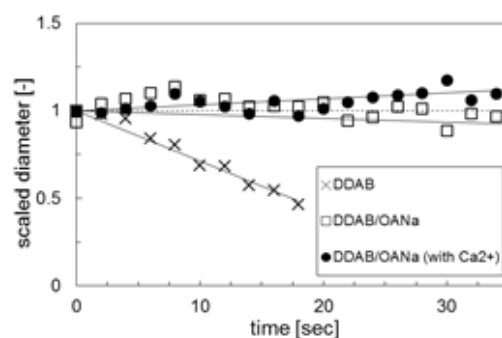


図 I-1 ベシクルの平均直径の時間変化

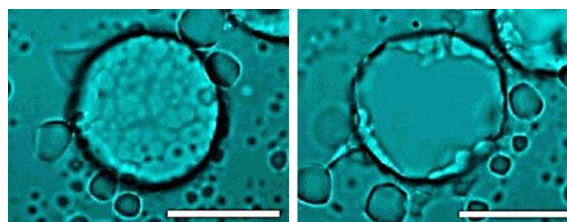


図 I-2 運動前(左)と運動後(右)のベシクルの共焦点顕微鏡写真

集合体は、アメーバ運動のような生物的な移動現象と一定の類似性があるといえる。

II. 過酸化水素中での白金粒子の運動

初年度、最終年度と行った研究成果の中で、もっとも重要である物理的機構による指向性運動実現の研究について成果を報告する。

図 II-1 に様々な形状を持つ Pt 粒子凝集体が 1%の過酸化水素水中で運動した結果を示す。凝集体はそれぞれ(a)流線型、(b)ブーメラン、(c)風車のような形状をしており、それによって運動が、それぞれ、並進、公転、自転と異なることがわかった。また、(a)と(b)の運動を見ると凝集体の並進運動には異方性があり、粒子に対して常に同じ進行方向で移動していることがわかる。また、(b)と(c)の回転方向についても常に同じ方向に回転しており、観察中に回転の向きが変わるような運動は見られなかった。

凝集体の形状について、図 II-2 に示すような解析を行った。画像解析から凝集体の重心を求め、粒子の重心から端までの距離 $R(\theta, \psi)$ ($-\pi \leq \theta \leq \pi$) のプロファイルを決める。ここで、 θ は傾き ψ ($0 \leq \psi \leq \pi$) の任意軸に対する方位角である。平均径を R_{av} とすると、 $R(\theta)$ は次式のように表される。

$$R(\theta; \psi) = R_{av} + \delta R(\theta; \psi) \quad (1)$$

$\delta R(\theta; \psi)$ を θ についてフーリエ変換する。

$$\delta R(\theta; \psi) = \sum a_n(\psi) \cos n\theta + \sum b_n(\psi) \sin n\theta \quad (2)$$

余弦成分は偶関数であり角度 ψ の軸に対する形状の線対称性を表し、正弦成分は点対称性、あるいは線対称でない（非対称性）成分の寄与となる。そのため(3)式の比 f によって、角度 ψ の軸における線対称性を評価できる。

$$f(\psi) = \sum a_n(\psi)^2 / (\sum a_n(\psi)^2 + \sum b_n(\psi)^2) \quad (3)$$

(3)式に関して、 $f \sim 1$ で線対称性は高く、 $f \sim 0$ で点対称性が高くなる。図 II-2 下に様々な傾き ψ の値における f の計算結果を示す。図より、この粒子に関しては $\psi = 0.55\pi$ の時に $f(\psi)$ は最大値 f_{max} になっており、 $\psi = 0.55\pi$ の軸が最も対称性の高い軸であることを示している。この対称軸と図 II-1a の粒子の運動方向が一致することを確認しており、粒子は線対称性の高い軸に沿って運動することがわかった。また、図 II-1b の粒子の並進運動の方向も対称軸と一致することを確認している。

図 II-2 下において非対称性の最も高くなる値 f_{min} は点対称性が強く、回転成分への寄与を示すと考えられる。今回の研究から、運動モードは、線対称性と点対称性の比 $f_{max}/(1-f_{min})$ で相関できることがわかった。すなわち、この比が 1 に近いとき粒子は公転し、大きいときに並進、小さいときに自転する。

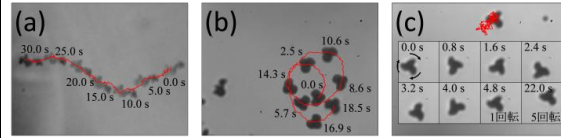


図 II-1 白金凝集体の運動の例。(a) 並進、(b) 公転、(c) 自転。

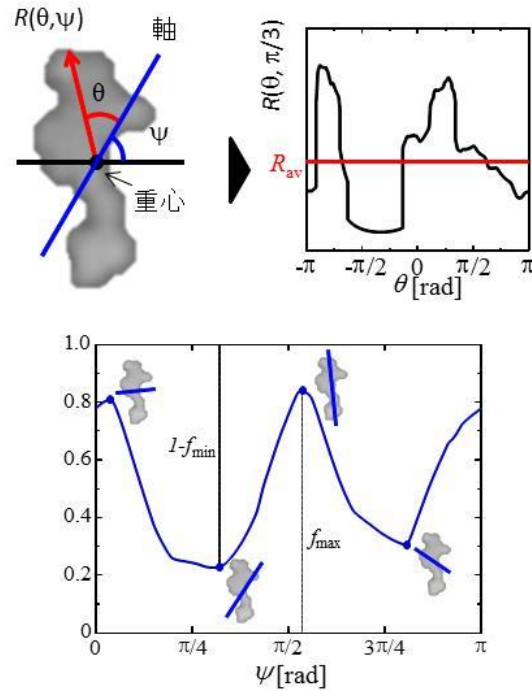
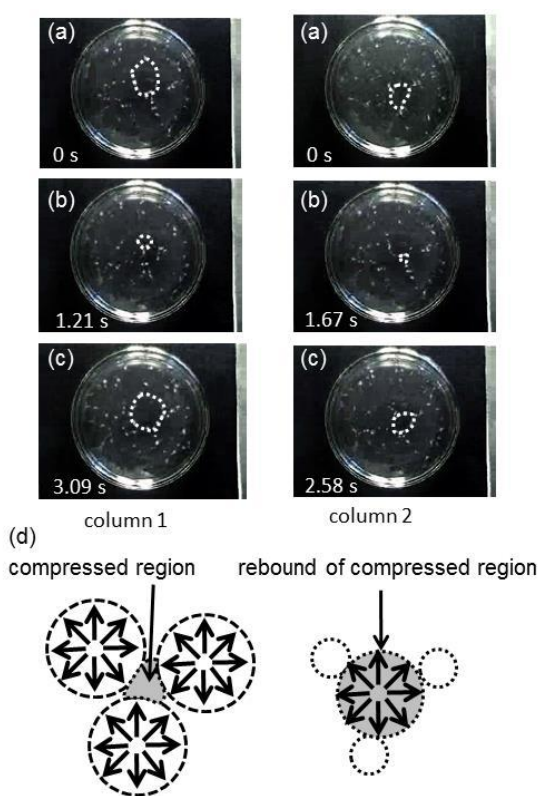


図 II-2 粒子形状解析

III. 油水界面のイオン選択的不安定性

筆者らは、以前からイオン選択的に発生する油水界面の自発運動について研究をおこなっている。この研究は、筆者らの自己運動系の研究で基礎的な位置を占めており、得られた知見を、とくにベシクル運動の研究にフィードバックすることを意図し、本研究においてもこの研究を継続した。本研究では、界面活性剤ジ2エチルヘキシルリン酸 DEHPA を含む油相と Ca^{2+} あるいは Fe^{3+} を含む水相の界面で、自発的に発生するマランゴニ不安定性のイオン種依存性の機構を扱っている。DEHPA とカチオンが界面で形成した錯体が凝集し、その後に集団的な脱着を起こすことで不安定性発生が誘起されることを示した。この集団的脱着には、速度論的なエネルギー障壁が存在するが、この障壁を乗り越えるためのエネルギーが、図 III-1 に示すような、既に発生している界面流れによる界面の局所的圧縮の効果に基づいていることを示した。すなわち、最初に不安定性の引き金が引かれ、一度、流れが発生すると、その流れがその後の錯体の集団的脱着のエネルギーを供給す

る。この連鎖的過程が不安定性発生に必要であることを示した。



図III-1 界面流れによる界面の局所的圧縮の様子

5. 主な発表論文等

(研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Tetsuya Miyaoka, Jun Nishimura, Youhei Iida, Syungo Maki and Akihisa Shioi, Ion-selective Marangoni instability -chemical sensing of specific cation for macroscopic movement-, Chaos, vo. 22, 査読有, 2012, 1-12 (037111)
2. Katsuhito Oomiya, Daishi Mori, Takahiko Ban, Akihisa Shioi, "Spontaneous periodic pulsation of contact line in oil/water system - Frequency control with divalent cations and applied voltage -", Journal of Colloid and Interface Science, 査読有, vol. 362, 2011, 553-559
3. Tsugihiko Hosohama, Keitaro Megumi, Syuji, Terakawa, Junya Nishimura, Youhei Iida, Takahiko Ban, Akihisa Shioi, "Ion-Selective Marangoni Instability Coupled with the Nonlinear Adsorption/Desorption Rate", Langmuir, 査読有, vol.27, 2011, 14131-14142

[学会発表] (計 12 件)

1. 山本大吾, 向井敦志, 塩井章久, 過酸化水素水中で自律運動をする白金微粒子の形状解析, 化学工学会 第 78 年会, 2013 年 03 月 19 日, 仙台市
2. 平井雄也, 白石昇平, 山本大吾, 塩井章久, 「ジラウリルジメチルアンモニウムブロミドとオレイン酸ナトリウムから成る分子集合体の自律運動の研究」, 第 22 回「非線形反応と協同現象」研究会, 2012 年 12 月 08 日, 東京都
3. 山本大吾, 向井敦志, 塩井章久, 「過酸化水素水中における白金粒子の自律型運動」, 第 22 回「非線形反応と協同現象」研究会, 2012 年 12 月 08 日, 東京都
4. Daigo Yamamoto, Atushi Mukai, Akihisa Shioi, "Autonomous movement of Pt catalytic particles in hydrogen peroxide water", 10th Japan-Korea symposium on Materials and Interfaces, 2012 年 11 月 08 日, 京都市
5. Erika Nawa, Yasuyoshi Nishigaki, Daigo, Yamamoto, Akihisa Shioi, "Oscillatory structural change of oleic acid-based vesicle", 10th Japan-Korea symposium on Materials and Interfaces, 2012 年 11 月 08 日, 京都市
6. 山本大吾, 向井敦志, 塩井章久, 「化学反応を利用した自律型白金微小モーターの開発」, 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 09 月 21 日, 仙台市
7. 名和愛利香, 塩井章久, 「オレイン酸系ベシクルの振動的構造変化」, 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 09 月 20 日, 仙台市
8. Akihisa Shioi, Junya Nishimura, Youhei Iida, "Ion Selective Motion of O/W-Interface Caused by Marangoni Instability", International Association of Colloid and Interface Scientists, 2012 年 05 月 14 日, 仙台市
9. 塩井章久, 「イオン種依存性のある界面の不安定性 -油水界面と接触線の運動-」, 第 20 回「非線形反応と協同現象」研究会 (招待講演), 2011 年 12 月 17 日, 東広島市
10. 田口達也, 塩井章久, 「油水界面接触線運動の数理モデル」, 第 20 回「非線形反応と協同現象」研究会, 2011 年 12 月 17 日, 東広島市

11. 恵 慶太郎, 寺川修史, 西村純哉, 飯田洋平, 伴 貴彦, 塩井章久, 「化学マランゴニ不安定性がイオン種に依存する機構」, 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 16 日, 名古屋市
12. 塩井章久, 「イオン種に依存する油水界面と接触線の不安定性」, 第 15 回 基礎電気化学フォーラム「電気化学系における不安定性と振動現象」(招待講演), 2011 年 7 月 16 日, 京都市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩井 章久 (SHIOI AKIHISA)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号 : 00154162